

AFTERGLOW TYPE FLUORESCENT MATERIAL

Publication number: JP8073845

Publication date: 1996-03-19

Inventor: MURAZAKI YOSHINORI; TAMAOKI HIROTO;
MAACHIN ROBAATO ROISU

Applicant: NICHIA KAGAKU KOGYO KK

Classification:

- international: **C09K11/64; C09K11/64;** (IPC1-7): C09K11/64

- european:

Application number: JP19950161834 19950628

Priority number(s): JP19950161834 19950628; JP19940147912 19940629

Report a data error here

Abstract of JP8073845

PURPOSE: To improve brightness of afterglow of an aluminate afterglow type fluorescent material activated with europium utilizable for a light-accumulating fluorescent material. **CONSTITUTION:** In an aluminate fluorescent material activated with divalent europium, the chemical composition formula of the afterglow type fluorescent material is shown in the following range: $(M_{1-p-q}Eu_pQ_q)_nO \cdot n(Al_{1-m}B_m)_2O_3$, $0.0001 \leq p \leq 0.5$, $0.0001 \leq q \leq 0.5$, $0.5 \leq n \leq 3.0$, $0.0001 \leq m \leq 0.5$, $0.0001 \leq p+q \leq 0.75$. In the composition formula, M is at least one kind selected from the group of divalent metals such as Mg, Ca, Sr, Ba and Zn, and Q is co-activating agent and at least one kind selected from the group of Mn, Zr, Nb, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73845

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/64	C P M	9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-161834	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(22) 出願日	平成7年(1995)6月28日	(72) 発明者	村崎 嘉典 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-147912	(72) 発明者	玉置 寛人 徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)6月29日	(72) 発明者	マーチン ロバート ロイス アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 17601 ランカスター クルッキド オー ク ドライブ 1938
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 残光性蛍光体

(57) 【要約】

【目的】 蓄光蛍光体に利用できるユーロピウムで付活されたアルミン酸塩残光性蛍光体の残光輝度を改善する。

【構成】 2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあることを特徴とする残光性蛍光体。

$(M_{1-p-q}EupQq)O \cdot n(A_{1-m}B_m)2O_3$

$0.0001 \leq p \leq 0.5$

$0.0001 \leq q \leq 0.5$

$0.5 \leq n \leq 3.0$

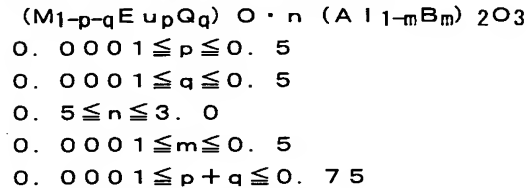
$0.0001 \leq m \leq 0.5$

$0.0001 \leq p+q \leq 0.75$

ただし、組成式中のMはMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる2価金属の群より選ばれた少なくとも1種であり、Qは共付活剤でありMn、Zr、Nb、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLuからなる群より選ばれた少なくとも1種である。

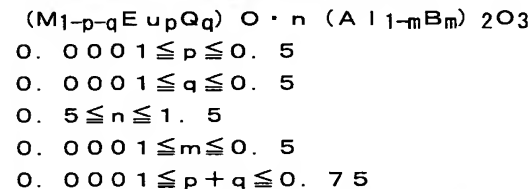
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあることを特徴とする残光性蛍光体。



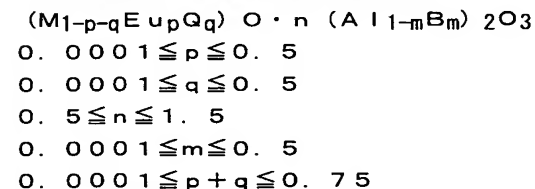
ただし、組成式中のMはMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる2価金属の群より選ばれた少なくとも1種であり、Qは共付活剤でありMn、Zr、Nb、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLuからなる群より選ばれた少なくとも1種である。

【請求項 2】 2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあり、その結晶構造が単斜晶系を主体とすることを特徴とする請求項 1 に記載の残光性蛍光体。



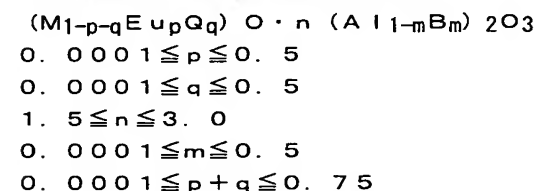
ただし、組成式中のMはSrが70モル%以上である。

【請求項 3】 2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあり、その結晶構造が単斜晶系を主体とすることを特徴とする請求項 1 に記載の残光性蛍光体。



ただし、組成式中のMはCaが70モル%以上である。

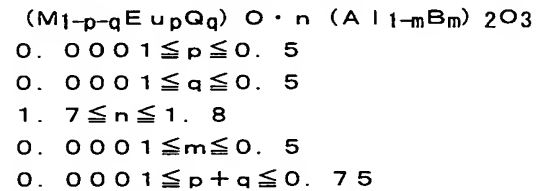
【請求項 4】 2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあり、その結晶構造が斜方晶系を主体とすることを特徴とする請求項 1 に記載の残光性蛍光体。



ただし、組成式中のMはSrが70モル%以上である。

【請求項 5】 2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲に

あり、その結晶構造が斜方晶系であることを特徴とする請求項 1 に記載の残光性蛍光体。



ただし、組成式中のMはSrである。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は残光性蛍光体に関し、特に蓄光蛍光体に利用できるユーロピウムで付活され、特定元素で共付活されたアルミン酸塩残光性蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光体の中には、太陽光や人工照明の光を照射すると、暗所で比較的長い時間残光をもつものがあり、この現象を何回も繰り返すことができることから蓄光蛍光体と呼ばれる。近年、社会生活が高度化し複雑さが増すとともに、防災に関する関心が一層高まり、特に、暗所で光る蓄光蛍光体の防災分野での利用が広がつつある。また、最近蓄光蛍光体をプラスチックに混入して、プレート、シートなどに加工することにより、多方面に用途が広がつつある。

【0003】従来より、蓄光蛍光体としてZnS:Cu蛍光体が使用されてきたが、必ずしも十分満足されていなかった。それはこの蛍光体が次のような本質的な欠点を有しているためである。一つは、そのりん光輝度（残光の輝度）が数十時間にわたって確認できるほど高くないこと。もう一つは、紫外線により光分解し蛍光体結晶表面にコロイド状亜鉛金属を析出し外観が黒色に変色し、りん光輝度が著しく低下する問題がある点である。このような劣化は高温高湿の条件下で特に起こりやすく、通常この欠点を改善するのにZnS:Cu蛍光体の表面には耐光処理を施してあるが完全に防止することは難しい。その為、ZnS:Cu蛍光体は屋外など直射日光にさらされるような場所に用いることを避けなければならない。

【0004】硫化亜鉛蛍光体母体に希土類イオンを含有させることにより、残光性を示すことが最近報告されている。（“Rare earth effect in nonradioactive night luminous phosphor ZnS:Pb,Cu” Hunan Shifan Daxue, Ziran Kexue Xuebao Vol. 14, No. 1, page 47-51 1991, X May and M. Hong, (Acta Scientiarum Naturalium Univ. Normalis Hunanensis)）

【0005】また、Bi、Cu付活硫化カルシウム蛍光体に希土類元素を含有させることにより、残光性を示すことが報告されている。（“Study on effect of rare earth in blue-purple night-luminous phosphor CaS:Bi,

Cu” Hunan Shifan Daxue, Ziran Kexue Xuebao Vol. 15, No. 2, page 145-148, 1992, X Mao, S. Lian and Z. Wu (Hunan Normal Univ., Hunan, CHN))

【0006】しかし、これらの蛍光体は硫化物である以上既に述べたような欠点を持ち、屋外での使用はできないことが容易に想像できる。

【0007】これに対し、2価のEuで付活されたMA12O4で表される化合物で、Mはカルシウム、ストロンチウム、バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の金属元素からなる化合物を母結晶にした蓄光性蛍光体の特開平 7-11251号に開示されている。この蛍光体は上述した硫化亜鉛蛍光体の本質的な欠点を解決したとしている。また、この蛍光体の母体は米国特許公報 2392814号、米国特許公報 3294699号で既に知られているものである。

【0008】2価のEuは間接遷移によりブロードなスペクトルの発光を示し、調製条件及び母体結晶の構造に影響され、例えば母体結晶がアルミネート、ガレート、ボレート或いはアルミニウムガレートであるかにより、紫外域から黄色までの広い範囲で発光することは一般的に知られている。

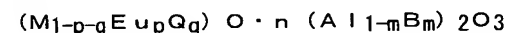
【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように最近の研究においてZnS:Cu蛍光体を上回る性能の蓄光蛍光体を得られているが、実用段階においては種々の用途があり、それに応じた特性改善の要望がある。その中でも特に残光輝度の改善、或いは残光色の多様化については強い要求がある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は上述の課題を解決する目的で、残光性蛍光体の結晶成長を促進し、結晶を安定化させる成分元素について鋭意検討した結果、特定量のホウ素を母体のアルミネートのアルミニウムの一部を置換して含有させ、さらに特定の共付活剤を導入することで課題が解決できることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0011】すなわち、本発明の残光性蛍光体は、2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあることを特徴とする。



$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

$$0.5 \leq n \leq 3.0$$

$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

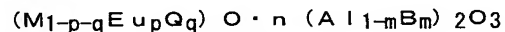
$$0.0001 \leq p+q \leq 0.75$$

ただし、組成式中のMはMg、Ca、Sr、Ba、及びZnからなる2価金属の群より選ばれた少なくとも1種であり、Qは共付活剤でありMn、Zr、Nb、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及

びLuからなる群より選ばれた少なくとも1種である。

【0012】上記した組成をさらに以下の特定範囲に調整することで、蛍光色及び残光色を選択することができる。

【0013】発光ピーク波長が520nm付近の緑色発光の残光性蛍光体を作製する場合、次のような組成範囲に選択する。すなわち、2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にある結晶構造が単斜晶系を主体とする残光性蛍光体とする。



$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

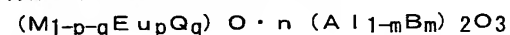
$$0.5 \leq n \leq 1.5$$

$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq p+q \leq 0.75$$

ただし、組成式中のMはSrが70モル%以上である。

【0014】発光ピーク波長が440nm付近の青色発光の残光性蛍光体を作製する場合、次のような組成範囲に選択する。すなわち、2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあり、結晶構造が単斜晶系を主体とすることを特徴とする残光性蛍光体とする。



$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

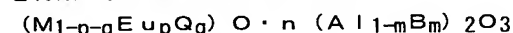
$$0.5 \leq n \leq 1.5$$

$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq p+q \leq 0.75$$

ただし、組成式中のMはCaが70モル%以上である。

【0015】発光ピーク波長が490nm付近の青緑色発光の残光性蛍光体を作製する場合、次のような組成範囲に選択する。すなわち、2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあり、結晶構造が斜方晶系を主体とすることを特徴とする残光性蛍光体とする。



$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

$$1.5 \leq n \leq 3.0$$

$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq p+q \leq 0.75$$

ただし、組成式中のMはSrが70モル%以上である。

【0016】発光ピーク波長が490nm付近の青緑色発光の残光性蛍光体は、特に、次のような組成範囲に選択することが発光輝度、残光輝度の点で好ましい。すなわち、2価のユーロピウムで付活されたアルミン酸塩蛍光体において、その化学組成式が下記の範囲にあり、結晶構造が斜方晶系を主体とすることを特徴とする残光性蛍光体とする。

$(M_{1-p-q}E_{up}Q_q)O \cdot n(A_{1-m}B_m)2O_3$

$0.0001 \leq p \leq 0.5$

$0.0001 \leq q \leq 0.5$

$1.7 \leq n \leq 1.8$

$0.0001 \leq m \leq 0.5$

$0.0001 \leq p+q \leq 0.75$

ただし、組成式中のMはSrである。

【0017】本発明の残光性蛍光体に導入する付活剤および共付活剤は、蛍光色および残光輝度に大きく影響する。実用上、それぞれ次に示すような範囲に調整する。

【0018】付活剤のEuの濃度pについては、蛍光体1モルに対し、母体のSrを0.0001モル以上、0.5モル以下置換する範囲に調整する。なぜなら0.0001モルより少ないと光吸収が悪くなり、その結果残光輝度が低くなり、逆に、0.5モルよりも多くなると、濃度消光を起こし残光輝度が低下するからだ。pのさらに好ましい範囲は $0.001 \leq p \leq 0.06$ のであり、この範囲で残光輝度がさらに高くなる。

【0019】共付活剤を導入することによりEuの発光は残光性を示すようになる。共付活剤としてMn、Zr、Nb、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLuからなる群より選ばれた少くとも一種が有効である。

【0020】Dyは蛍光体母体の2価金属Mが特にSrの場合に残光性向上に効果的であり、Dy濃度qの最適濃度範囲は0.0005以上、0.03以下の範囲である。

【0021】Ndは蛍光体母体の2価金属Mが特にCaの場合に残光輝度向上に特に効果があり、Nd濃度qの最適範囲は0.0005以上、0.03以下の範囲である。

【0022】これら共付活剤Dy、Ndに、他の第2に共付活剤を付活することにより相乗効果を発揮する。

【0023】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、第2の共付活剤のMn濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.06以下で、更に好ましいのは0.0005以上、0.02以下の範囲である。

【0024】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、第2の共付活剤のTm濃度qの好ましい範囲は0.0003以上、0.02以下で、更に好ましいのは0.0004以上、0.01以下の範囲である。

【0025】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、第2の共付活剤のLu濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.06以下で、更に好ましいのは0.0004以上、0.04以下の範囲である。

【0026】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、第2の共付活剤のNb濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.08以下で、更に好ましいのは0.0003以上、0.04以下の範囲である。

【0027】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、

第2の共付活剤のYb濃度qの好ましい範囲は0.0002以上、0.04以下で、更に好ましいのは0.0003以上、0.01以下の範囲である。

【0028】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、第2の共付活剤のZr濃度qの好ましい範囲は0.002以上、0.70以下である。

【0029】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、第二の共付活剤のEr濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.03以下である。更に好ましいのは0.0005以上、0.02以下の範囲である。

【0030】第一の共付活剤としてDyを選択する場合、第2の共付活剤のPr濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.04以下である。更に好ましいのは0.0005以上、0.03以下の範囲である。

【0031】第一の共付活剤としてNdを導入する場合、第2の共付活剤のTm濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.06以下で、更に好ましいのは0.0005以上、0.02以下の範囲である。

【0032】第一の共付活剤としてNdを導入する場合、第2の共付活剤のPr濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.06以下で、更に好ましいのは0.0005以上、0.02以下の範囲である。

【0033】第一の共付活剤としてNdを以下導入する場合、第2の共付活剤のHo濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.06以下で、更に好ましいのは0.0005以上、0.02以下の範囲である。

【0034】第一の共付活剤としてNdを以下導入する場合、第2の共付活剤のDy濃度qの好ましい範囲は0.0001以上、0.06以下で、更に好ましいのは0.0005以上、0.02以下の範囲である。

【0035】本発明の残光性蛍光体の母体組成については、アルミニウムの一部をホウ素で置換することにより、残光特性はさらに大きく改善される。ホウ素はアルミニウムの総モル数の0.0001モルから0.5モル置換する範囲が適当であり、より好ましくは、0.005モルから0.25モルになる範囲であり、最も好ましいのは、0.05モル付近である。ホウ素を導入するには、アルミニウムをそれに見合う量だけ差し引いて仕込むことが好ましい。

【0036】本発明の残光性蛍光体は、原料として例えばSrO、MgO、Al₂O₃、Eu₂O₃のような金属酸化物、或いはCaCO₃、SrCO₃、BaCO₃のような高温で焼成することで容易に酸化物になるような化合物を選択する。このような化合物として炭酸塩の他には硝酸塩、シュウ酸塩、水酸化物などがある。また、ホウ素化合物としてはホウ酸あるいはアルカリ土類のホウ酸塩が使用でき、特に、ホウ酸が好ましい。

【0037】原料の純度は残光輝度に大きく影響し、99.9%以上であることが好ましく、99.99%以上であることがさらに好ましい。

【0038】これらを混合した原料を、還元雰囲気下 1200℃以上 1600℃以下の温度範囲で焼成し、焼成品を粉砕、篩することで本発明の残光性蛍光体が得られる。尚、原料の混合比率は、目的の組成を得る為の理論量を混合することで決定できる。

【0039】

【作用】本発明の残光性蛍光体は基本的に付活剤の 2 価の Eu による強い発光を呈するが、2 価の Eu は可視光から紫外域の広範囲に吸収があり、従って、自然光のような広範囲な波長域で励起され高効率の発光（蛍光）を示す。また、共付活剤として、Mn、Zr、Nb、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及び Lu からなる群より選ばれた少なくとも 1 種を

蛍光体母体にドーブさせることで残光現象が現れる。

【0040】本発明の残光性蛍光体においてはホウ素を含有することで、アルミネートの結晶性を良好にし、発光中心と捕獲中心を安定化させることで残光時間、残光輝度の改善に有効に働いていると推定できる。また、ホウ素は同時にフラックスとして働き蛍光体の結晶成長を促進する効果を有する。一般に、アルミネート蛍光体のフラックスとして、アルカリ金属化合物、アルカリ土類化合物あるいはハロゲン化物を使用するが、表 1 に示すように、これらをフラックスとして使用しても残光輝度向上に効果がない。

【0041】

【表 1】

No	組 成 式	フラックス	残光輝度% (20分後)
2	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015}\text{Tm}_{0.003})\text{O} \cdot (\text{Al}_{0.975}\text{Bo}_{0.025})_2\text{O}_3$	HBO_3	255
	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015}\text{Tm}_{0.003})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Na_2CO_3	28
	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015}\text{Tm}_{0.003})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	NH_4Cl	20
	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015}\text{Tm}_{0.003})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	51

【0042】2 価金属、付活剤、共付活剤の酸化物の総モル数とアルミナ及びホウ酸の総モル数がほぼ 1 : 1 すなわち $n=1$ である場合、X 線回折により解析した結果、結晶構造は SrAl_2O_4 型の単斜晶系となり、波長 520nm にピークのある緑色発光を示す。

【0043】これらを 1 : 2 すなわち $n=2$ に仕込み焼成した場合、表 2 に示すようにホウ素の置換が 1 モル%程度の低濃度では、仕込み組成から生成すべき SrAl_4O_7 の構造を示すが、ホウ素がこれよりも高濃度では、

実施例 5、13 のように $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ と $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ の混合物となる。すなわち、ホウ素を含有することにより、結晶構造が変化し、残光性が改善されている。

【0044】特に、 $n=1$ 、75 の場合、ピーク波長 490nm の青緑色発光が最も強くなり、X 線回折の結果、原料仕込み量から期待される通りの $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ 単品を得る。

【0045】

【表 2】

No	組 成 式	結晶構造	残光輝度% (20分後)
	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	SrAl_2O_4	15
12	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot (\text{Al}_{0.988}\text{Bo}_{0.012})_2\text{O}_3$	SrAl_2O_4	198
	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	SrAl_4O_7	27
	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot 2(\text{Al}_{0.988}\text{Bo}_{0.012})_2\text{O}_3$	SrAl_4O_7	35
13	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot 2(\text{Al}_{0.975}\text{Bo}_{0.025})_2\text{O}_3$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ + $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	73
5	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot 2(\text{Al}_{0.950}\text{Bo}_{0.050})_2\text{O}_3$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ + $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	100
	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot 2(\text{Al}_{0.800}\text{Bo}_{0.200})_2\text{O}_3$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ + $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	21
14	$(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015})\text{O} \cdot 1.75(\text{Al}_{0.950}\text{Bo}_{0.050})_2\text{O}_3$	$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$	130

【0046】

【実施例】

【実施例 1】蛍光体原料として、 SrCO_3 を 0.952 モル、 Al_2O_3 を 0.988 モル、 Eu_2O_3 を 0.015 モル、 Dy_2O_3 を 0.0075 モル、 Tm_2O_3 を 0.0015 モル、及び H_3BO_3 を 0.024 モルセラミックポットに入れ、ボールミルにより十分に混合し混

合原料（以下原料生粉という）を得る。次に、原料生粉をアルミナルツボに入れ、還元雰囲気のマッフル炉中で、1400℃で 5 時間焼成し蛍光体焼成品を得る。次に焼成品を粉砕し、200 メッシュの篩を通し、本発明の $(\text{Sr}_{0.952}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.015}\text{Tm}_{0.003})\text{O} \cdot (\text{Al}_{0.988}\text{Bo}_{0.012})_2\text{O}_3$ 蛍光体を得た。

【0047】得られた蛍光体は可視から紫外域の広い範

囲において励起発光し、ブラックライト、殺菌灯によっても励起され発光する。それで、高圧水銀灯、低圧水銀蒸気放電灯にも応用できる。ここでは、JIS K 5120の蓄光顔料の試験方法に従い評価した。

【0048】蛍光体試料 1 g にアクリル樹脂ワニスを 0.5 g 加え、試料をすりつぶさないように注意して十分練り合わせたものを、アルミニウム板に試料が 100 mg/cm²以上の厚さになるように塗り、乾燥したものを試験片とした。この試験片は、蛍光色、残光輝度、及び耐光性の試験に用いる。

【0049】蛍光色の測定については、253.7 nm の紫外線を試料に当て、蛍光を分光光度計によりスペクトル分布を求め、CIE 表色系の色度を算出した。蛍光色度は $x = 0.270$ 、 $y = 0.586$ で、視感度の高

い緑色系を呈し、蓄光蛍光体として優れた基本特性を有することが明らかである。

【0050】残光輝度の測定については、JIS Z 9100 中、蓄光安全標識板のりん光輝度の測定方法を参考に次のように行った。試験片を暗所に 3 時間以上外光を遮断した状態で保管した後、試験片に常用光源 D65 の光を 200ルクスの照度で 4 分間照射し、照射を止めてから 20 分後の残光輝度を、(Sr_{0.952}Eu_{0.03}Dy_{0.015}Tm_{0.003}O₃・(Al_{0.988}Bo_{0.012})₂O₃)₂O₃ 蛍光体の残光輝度を 100% とした相対値として測定した。本発明の蛍光体の残光輝度は 180% であった。結果を表 3 にまとめる。

【0051】

【表 3】

No	組 成 式	CIE 色度座標 x, y	残光輝度% (20分後)
1	(Sr _{0.952} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Tm _{0.003} O ₃ ・(Al _{0.988} Bo _{0.012}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.270, 0.586	180
2	(Sr _{0.952} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Tm _{0.003} O ₃ ・(Al _{0.975} Bo _{0.025}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.270, 0.586	255
3	(Sr _{0.952} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Tm _{0.003} O ₃ ・(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.269, 0.585	308
4	(Sr _{0.952} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Tm _{0.003} O ₃ ・(Al _{0.800} Bo _{0.200}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.263, 0.579	61
5	(Sr _{0.952} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Tm _{0.003} O ₃ ・2(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.270, 0.586	100
6	(Sr _{0.951} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Lu _{0.004} O ₃ ・(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.265, 0.587	195
7	(Sr _{0.951} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Mn _{0.004} O ₃ ・(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.265, 0.587	157
	(Sr _{0.951} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Mn _{0.004} O ₃ ・Al ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.263, 0.585	35
8	(Sr _{0.953} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Nb _{0.002} O ₃ ・(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.266, 0.586	225
	(Sr _{0.953} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Nb _{0.002} O ₃ ・Al ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.267, 0.587	34
9	(Sr _{0.953} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Yb _{0.002} O ₃ ・(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.269, 0.587	180
	(Sr _{0.953} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Yb _{0.002} O ₃ ・Al ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.269, 0.589	30
10	(Sr _{0.925} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Zr _{0.030} O ₃ ・(Al _{0.975} Bo _{0.025}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.269, 0.588	234
	(Sr _{0.925} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Zr _{0.030} O ₃ ・(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.264, 0.585	283
11	(Sr _{0.255} Eu _{0.03} Dy _{0.015} Zr _{0.700} O ₃ ・(Al _{0.950} Bo _{0.050}) ₂ O ₃) ₂ O ₃	0.153, 0.315	63
	ZnS:Cu	0.272, 0.602	6.6

【0052】耐光性の試験については、JIS K 5671 中の発光塗料の耐光性の試験方法を参考に次のように行った。まず、劣化源として 300W の高圧水銀灯の光を試験片に 20 cm 離し 100 時間照射した後、暗所に 1 時間以上外光を遮断した状態で保管し、その後常用光源 D65 の光を 200ルクスの照度で 4 分間照射し、照射を止めてから 5 分後の残光輝度を測定する。次に高圧水銀灯による照射していない基準品の 5 分後の残光輝度に対する相対値として維持率を求め、この結果を耐光性を評価した。この値が大きい方が耐光性が良いことになる。従来の ZnS:Cu 蛍光体の残光輝度が 23% で、高圧水銀灯の照射により著しく低下しているのに対して、本発明の (Sr_{0.952}Eu_{0.03}Dy_{0.015}Tm_{0.003}O₃・(Al_{0.988}Bo_{0.012})₂O₃)₂O₃ 蛍光体の残光輝度は 96% とほとんど劣化せず極めて耐光性に優れ、太陽光下に放置されるような屋外での長時間の使用にも十分耐えることが明らかである。

【0053】【実施例 2~10】実施例 1 と同様にして表 3 に示す残光性蛍光体を作製し、色度、残光輝度を測定した。耐光性試験についてはすべて 95% 以上であった。アルミニウムの一部をホウ素で置換することで、残光輝度が著しく改善されている。

【0054】【実施例 11】実施例 1 において、蛍光体原料として Tm₂O₃ を 0.0015 モル混合する代わりに Zr₂O₅ を 0.350 モル混合し、SrCO₃ 量を補正して混合し、HBO₃ を 0.050 モル混合する以外は実施例 1 と同様にして同じ方法で、焼成し、処理し、(Sr_{0.255}Eu_{0.03}Dy_{0.015}Zr_{0.700}O₃・(Al_{0.950}Bo_{0.050})₂O₃)₂O₃ 蛍光体を得た。本蛍光体の蛍光色は $x = 0.153$ 、 $y = 0.315$ の青色発光を示し、20 分後の残光輝度は実施例 1 と同基準に対し 63% であった。このように Zr の増加とともに蛍光色は緑色から青色に変化する。また、Zr の増加とともに残光輝度は低下するが、それで

も従来の $ZnS:Cu$ 蛍光体の 9.5 倍の残光輝度がある。また、耐光性試験については 92% を示した。

【0055】【実施例 12~14】実施例 1 と同様にして表 3 に示す残光性蛍光体を作製し、色度、残光輝度を測定した。耐光性試験についてはすべて 95% 以上であった。

【0056】【実施例 15】蛍光体原料として、 $CaCO_3$ を 0.955 モル、 Al_2O_3 を 0.922 モル、 Eu_2O_3 を 0.0075 モル、 Nd_2O_3 を 0.015 モル、及び H_3BO_3 を 0.097 モルをセラミックポット

に入れ、ボールミルにより 2 時間混合し原料生粉を得る。次に、原料生粉をアルミナルツボに入れ、還元雰囲気下 $1400^\circ C$ で 5 時間焼成し蛍光体焼成品を得、次に焼成品を粉砕し、200 メッシュの篩を通し、本発明の $(Ca_{0.955}Eu_{0.015}Nd_{0.03})O \cdot 0.97(Al_{0.95}Bo_{0.05})_2O_3$ 蛍光体を得た。色度、残光輝度を同様に測定し結果を表 4 に示した。色純度の高い青色発光を呈し、耐光試験の結果 96% であった。

【0057】

【表 4】

No	組 成 式	x / y	残光輝度% (20分發)
15	$(Ca_{0.955}Eu_{0.015}Nd_{0.03})O \cdot 0.97(Al_{0.95}Bo_{0.05})_2O_3$	0.153/0.042	100.0
16	$(Ca_{0.952}Eu_{0.015}Nd_{0.03}Tm_{0.003})O \cdot 0.97(Al_{0.95}Bo_{0.05})_2O_3$	0.154/0.043	104.5
17	$(Ca_{0.952}Eu_{0.015}Nd_{0.03}Pr_{0.003})O \cdot 0.97(Al_{0.95}Bo_{0.05})_2O_3$	0.151/0.041	102.1
18	$(Ca_{0.952}Eu_{0.015}Nd_{0.03}Ho_{0.003})O \cdot 0.97(Al_{0.95}Bo_{0.05})_2O_3$	0.151/0.042	103.0
19	$(Ca_{0.952}Eu_{0.015}Nd_{0.03}Dy_{0.003})O \cdot 0.97(Al_{0.95}Bo_{0.05})_2O_3$	0.152/0.042	102.6

【0058】【実施例 16~19】実施例 1 と同様にして表 4 に示す残光性蛍光体を作製し、色度、残光輝度を測定した。耐光性試験についてはすべて 95% 以上であった。

【0059】ただし、組成式中の M は Mg、Ca、Sr、Ba、及び Zn からなる 2 価金属の群より選ばれた少なくとも 1 種であり、Q は共付活剤であり Mn、Zr、Nb、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及び Lu からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である。

【0060】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0061】本発明の残光性蛍光体により、従来の Cu

付活硫化亜鉛蛍光体では実現できなかった残光の高輝度化、耐光性を達成できる。その為、屋外など直射日光にさらされるような場所に用いることができるようになる等、蓄光蛍光体の多方面への応用が期待できる。

【0062】また、母体組成を特定範囲に調整することにより、発光色は青色、青緑色、緑色と多様に変化させることができる。

【0063】母体組成へのホウ素含有により、結晶構造の安定化、粒子成長を促進でき、その結果として残光の高輝度化が図れる。

【0064】第一の共付活剤と第二の共付活剤の組み合わせにより、残光輝度をさらに高輝度化でき、特に Zr を第二の共付活剤に選択した場合、発光色調も変化させることができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.